

PROČIŠĆAVANJE PODZEMNIH VODA S PODRUČJA VUKOVARSKO-SRIJEMSKE ŽUPANIJE KOMBINACIJOM ELEKTROKEMIJSKIH METODA I NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA

prof. dr. sc. Višnja Oreščanin

OREŠČANIN J.d.o.o.,
A. Jakšića 30, Zagreb, Hrvatska,
vorescan@gmail.com

Robert Kollar, dipl. ing.

Napredna energija d.o.o.,
V. Prekrata 43, Zagreb, Hrvatska

dr. sc. Helena Crnojević

Global MMK GmbH,
Werner-von-Siemens-Str. 15,
69198 Schriesheim/ Heidelberg,
Njemačka

dr. sc. Karlo Nađ

Napredna energija d.o.o.,
V. Prekrata 43, Zagreb, Hrvatska

doc. dr. sc. Ivan Halkijević

Sveučilište u Zagrebu,
Građevinski fakultet,
Zavod za hidrotehniku,
Fra Andrije Kačića-Miošića 26,
Zagreb, Hrvatska

Marin Kuspilić, mag. ing. aedif.

Sveučilište u Zagrebu,
Građevinski fakultet,
Zavod za hidrotehniku,
Fra Andrije Kačića-Miošića 26,
Zagreb, Hrvatska

Svrha ovoga rada je bila razviti sustav pročišćavanja podzemne vode koja se koristi za ljudsku potrošnju s visokim koncentracijama arsena i mangana te povišenim vrijednostima amonija i organskog opterećenja. U tu je svrhu korištena podzemna voda iz četiriju bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije (Andrijaševci, Antin, Komletinci i Vrbanja). Najviše vrijednosti arsena su izmjerene u Vrbanji ($179 \mu\text{g dm}^{-3}$), a mangana u Antinu ($154,5 \mu\text{g dm}^{-3}$). Zbog kompleksnog sastava podzemne vode sustav pročišćavanja je uključivao kombinirani pristup, uključujući prethodno ozoniranje, glavnu elektrokemijsku obradu primjenom željezovih i aluminijevih elektroda bez/sa istovremenim ozoniranjem te završnu oksidaciju reaktivnim oksidativnim produktima nastalim istovremenom primjenom UV zračenja, ozona i ultrazvuka. Nakon kombiniranog postupka pročišćavanja svi mjereni pokazatelji u vodi iz sva četiri bunara su bili niži od MDK. Postignuto je potpuno uklanjanje arsena, boje, mutnoće, suspendirane tvari, organskih pokazatelja, nitrata, nitrita i fluorida te teških metala Hg, Co, Ni, Pb i Cd. Uklanjanje mangana se kretalo od 99,55% do 99,99%, a amonija u rasponu od 99,5% do 99,7%. Navedenim postupcima obrade dobivena je pitka voda sigurna za ljudsku potrošnju s kemijskog i toksikološkog stajališta.

Ključne riječi: arsen, elektrokoagulacija, elektrooksidacija, elektroredukcija, mangan, napredni oksidacijski procesi

1. UVOD

Voda je neophodna za održavanje života te stoga svima moraju biti osigurane i lako dostupne dovoljne količine vode. Istovremeno, zdravstveno neispravna voda za ljudsku potrošnju i/ili higijenske potrebe predstavlja značajan zdravstveni rizik za izloženu populaciju.

Podzemne vode Panonskog bazena, u koji spadaju i vode istraživanog područja, predstavljaju složeni sustav s povišenim do visokim vrijednostima teških metala i arsena, boje, mutnoće, suspendirane tvari, amonija i drugih hranjivih soli te organskog opterećenja (Oreščanin et al., 2014.).

Uzroci smanjene kvalitete podzemne vode mogu se podijeliti na prirodne i antropogene (Rowland et al., 2011.; Oreščanin et al., 2011.a; Oreščanin et al., 2013.a; Oreščanin et al., 2014.). Kao rezultat prirodnih procesa u podzemlju, povišene koncentracije teških metala i arsena najvjerojatnije su povezane s otapanjem oksidohidroksida željeza, mangana i aluminija u reduktivnim uvjetima i desorpcije arsena iz tih mineralnih faza i/ili kao posljedica mikrobiološki posredovanog reduktivnog otapanja Fe oksidohidroksida, dok amonij nastaje kao posljedica mikrobiološke razgradnje prirodne organske tvari pod reduktivnim uvjetima.

Antropogeni izvori su uzročnici kako anorganskog tako i mikrobiološkog i organskog onečišćenja podzemne vode, a uključuju poljoprivredu i šumarstvo (ekstenzivna primjena pesticida, ekstenzivna uzgoj životinja), različite grane industrije (kemijska, metalna, površinska zaštita metala, papirna, prehrambena, kožare, klaonice, kafilerije), ukoliko svoje otpadne vode ispuštaju u okoliš bez odgovarajuće obrade, rudarske aktivnosti, neriješen sustav javne odvodnje sanitarnih otpadnih voda, nedovoljan broj uređaja za obradu sanitarnih otpadnih voda te odlagališta komunalnog otpada, ukoliko nemaju osiguranu adekvatnu obradu procjednih voda.

S obzirom na kompleksnost sastava podzemne vode potrebno je primijeniti kombinirani pristup obrade kako bi se udovoljilo nacionalnim propisima kao i smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO).

U našim prethodnim istraživanjima smo pokazali da se elektrokemijska obrada zasebno ili u kombinaciji s ozoniranjem i drugim naprednim oksidacijskim procesima može uspješno primijeniti za pročišćavanje voda opterećenih teškim metalima, hranjivim solima i organskim opterećenjem (Oreščanin et al., 2011.a,b; Oreščanin et al., 2013.a,b; Oreščanin et al., 2014.). Teorija i primjena elektrokoagulacije sažeta je u radu Mollah et al. (2001.) te Emamjomeh i Sivakumar, (2009.). Proces uključuje primjenu električne struje na žrtvene elektrode (anode) unutar reakcijske posude iz kojih se otpušta odgovarajući kation potreban za proces koagulacije/flokulacije nečistoća, dok redukcijom vode na katodi nastaju mjehurići plina koji miješaju suspenziju. Elektrokemijski generirani koagulanti provode koagulaciju onečišćujućih tvari prisutnih u vodi, slično kao i u postupku kemijske koagulacije (Mollah et al., 2001.). Najčešće korištene žrtvene anode u elektrokemijskim reaktorima su one od željeza i aluminija (Oreščanin et al., 2014.). Razlog tome leži u činjenici da materijal mora biti lako dostupan, jeftin i s visokom učinkovitošću uklanjanja onečišćivala.

Svrha ovog rada je razvoj učinkovitog sustava obrade podzemne vode iz četiriju različitih bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije, različito opterećena anorganskim i organskim onečišćivcima od kojih su sa zdravstvenog stajališta najznačajniji arsen i mangan pa je na osnovu ova dva elementa i kalibrirana metoda obrade. Toksikološkom karakterizacijom neobrađenih uzoraka vode iz navedenih izvora potvrđen je njihov visok toksični učinak

koji je direktno povezan s visokim koncentracijama arsena (Radić et al., 2016.), što je predstavljalo i dodatni poticaj za razvoj učinkovitog sustava uklanjanja navedenog metaloida i ostalih onečišćivala (prvenstveno mangana, amonija i organskog opterećenja).

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje

Podzemna voda je uzeta iz četiriju bunara; Andrijaševci, Antin, Komletinci i Vrbanja smještenih na području Vukovarsko-srijemske županije. Sa svake je lokacije uzeto 300 dm³ vode koja je u laboratoriju čuvana na +4°C do analize i obrade. Homogenost uzoraka je postignuta miješanjem na 600 okr min⁻¹ tijekom 10 minuta.

2.2. Laboratorijski testovi pročišćavanja

2.2.1. Kalibracija sustava za uklanjanje arsena i mangana u laboratorijskim uvjetima

Za optimizaciju uklanjanja arsena korištena je voda iz bunara Vrbanja koja je i najopterećenija arsenom, dok je za optimizaciju uklanjanja mangana i organske tvari korištena voda iz bunara Antin. Kalibracija je izvršena za set željezovih elektroda, budući da iste imaju najveći utjecaj na uklanjanje arsena i mangana, a i općenito, željezove elektrode imaju veću efikasnost od aluminijevih. Za svaki ciklus obrade uzeto je 2 dm³ vode. Voda namijenjena obradi upumpava se u polietilensku reakcijsku posudu volumena 5 dm³ gdje se vrši istovremeno ozoniranje i elektrokemijska obrada primjenom željezovog seta elektroda (10 elektroda, svaka površine 75 mm²). Ispitan je utjecaj kontaktnog vremena (2, 5, 7 i 10 min.), jakosti struje (10 A, 20 A, 30 A) te razmaka elektroda (5 mm, 7 mm i 10 mm). Nakon završene elektrokemijske obrade pri navedenim uvjetima u kombinaciji s ozoniranjem nastala smjesa vode i elektrokemijski generiranih flokula je propuštena kroz elektromagnet (Oreščanin et al., 2014.) te ostavljena 10 minuta da se istaloži u svrhu razdvajanja pročišćene vode od otpadnog mulja. Sukladno dobivenim rezultatima kalibracije u daljnjim eksperimentima na pilot postrojenju je korišteno kontaktno vrijeme za željezovu elektrodu 5 minuta, jakost struje 40 A, napon 12 V, razmak između elektroda 5 mm. U slučaju aluminijeve elektrode kontaktno vrijeme je iznosilo 7 minuta zbog njene slabije efikasnosti u odnosu na željezovu elektrodu, dok su svi ostali parametri bili isti.

2.2.2. Pročišćavanje u pilot postrojenju

Detaljan opis pilot postrojenja je dan u prethodnim istraživanjima (Oreščanin et al., 2013.a, Oreščanin et al., 2014.). 50 dm³ podzemne vode je upumpano u reakcijsku posudu i podvrgnuto ozoniranju pomoću ozon generatora, model OzoneMax 1668 (Ozonemax Water Technologies, Kochi, Kerala, India) s konstantnim dotokom 500 mg h⁻¹ u trajanju od 15 minuta u svrhu oksidacije As³⁺ u As⁵⁺ koji ima znatno veći afinitet prema željezu i aluminiju. Po isteku navedenog vremena isključen je ozon generator, a uključen set željezovih elektroda u trajanju od 5 minuta,

a zatim set aluminijskih elektroda u trajanju od 7 minuta uz istovremeno ozoniranje. Svaki set elektroda se sastojao od 20 kvadratnih (100 x 250 mm), jedan milimetar debelih, međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektro izolatorom. Svaka neparna elektroda je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između elektroda je iznosio 5 mm. Obje strane elektroda su predstavljale aktivnu površinu. Nakon završene elektrokemijske obrade suspenzija je propuštena kroz elektromagnet i podvrgnuta sporom miješanju mješuricama ozona sljedećih 10 minuta kako bi se dovršio postupak koagulacije / flokulacije, nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta. Bistra voda je prepumpana u reakcijsku posudu i podvrgnuta naprednim oksidacijskim procesima istovremenim djelovanjem ozona, UV zračenja i ultrazvuka u trajanju od 10 minuta u svrhu destrukcije amonija i organske tvari. Svi eksperimenti su provedeni u triplicatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve pokazatelje relativna standardna devijacija je bila manja od 10 %.

2.3. Kemijska analiza

2.3.1. Priprema uzoraka za analizu teških metala i arsena EDXRF metodom

Digestiji je podvrgnut 1 dm³ neobrađene/pročišćene vode u svrhu razaranja organo-metalnih kompleksa kao i oksid-hidroksida željeza i mangana. U tu je svrhu korištena koncentrirana dušična kiselina uz zagrijavanje na vrućoj ploči do 80°C. Nakon opetovanog tretmana nastali bijeli talog podvrgnut je završnoj obradi koncentriranom solnom kiselinom. Nakon potpune digestije uzorak je razrijeđen redestiliranom vodom na početni volumen uzorka od 1 dm³.

Analizirano je 0,1 dm³ uzorka. Za analizu teških metala pH otopine je podešen na 3, a arsena na 0,1 dodatkom koncentrirane dušične kiseline i amonijaka. Uzorku je dodano 2 cm³ 1 % svježe pripremljene otopine amonij-pirolidin ditiokarbamata (APDC). Suspenzija je dobro promiješana i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi 20 minuta kako bi se dovršio proces kompleksiranja. Dobiveni talog je profiltriran kroz Millipore (0,45 mm) filtar. Tako pripremljeni uzorci (tanke mete) osušeni su na zraku, zaštićeni Mylar folijom i analizirani (Oreščanin et al., 2014.).

2.3.2. EDXRF analiza

Dobivene tanke mete su analizirane metodom fluorescencije X-zraka (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF). Mete su pobuđene na emisiju karakterističnog X-zračenja pomoću roendgenske cijevi s Mo anodom ("Oxford instruments"). Optimalni uvjeti mjerenja su: napon – 40 KV; struja – 900 µA. Registracija X-zraka koje nastaju kao posljedica emisije karakterističnog X-zračenja iz uzorka je vršena Si "drift" detektora model SXD15C-150-500 proizvođača Canberra (Meriden, USA). Aktivna površina detektora iznosi 15 mm², debljina 0,5 mm s 13 µm debelim Be – prozorom i rezolucijom od 145 eV na 5,9 keV (⁵⁵Fe), hlađenje: termoelektrički (peltier). Za kolekciju spektra korišten je software Genie – 2000 proizvođača Canberra. Vrijeme snimanja je iznosilo 20 000 sekundi (Oreščanin et al., 2014.). Za kalibraciju sustava

te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su standardne monoelementalne otopine proizvođača Merck. Raspon koncentracija za pojedini element dobiven je razrjeđivanjem osnovnih standardnih otopina koncentracije 1000 mg dm⁻³. Uzorci standardnih otopina u rasponu koncentracija od 10 do 200 µg dm⁻³ priređeni su za analizu korištenjem istog prekoncentracijskog postupka primijenjenog za prekoncentraciju tekućih uzoraka te mjereni pri istim uvjetima kao i ispitivani uzorci.

2.3.3. Određivanje ostalih pokazatelja

Određivanje pH je izvršeno elektrokemijski prema HRN EN ISO 10523:2012, a vodljivosti prema HRN EN 27888:2008 pomoću instrumenta – Water quality multiparameter monitor –PHT-027 (Kelilong Electron, Fuan Fujian, China).

Natrij i kalij su određeni metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije (Spectrometar Perkin Elmer 3110) prema HRN ISO 9964-1:1998. Za kalibraciju sustava te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su standardne monoelementalne otopine proizvođača Merck koncentracije 1000 mg dm⁻³.

Kalcij i magnezij su određeni volumetrijski prema HRN ISO 6059:1998.

Kloridi su određeni korištenjem ionsko-tekućinske kromatografije prema normi: HRN EN ISO 10304-1:2009.

Boja je određena kolorimetrijski (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA) prema metodi 8025 – "APHA platinum-cobalt standard method" prilagođenoj prema standardnim metodama za analizu vode i otpadne vode ("Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina za određivanje boje koncentracije 500 PtCo jedinica (Cole-Parmer, USA).

Mutnoća je određena prema metodi 8237 – "absorptometric method" (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina formazina od 4000 NTU jedinica (Cole-Parmer, USA).

Suspendirana tvar je određena gravimetrijski nakon filtracije 100 cm³ uzorka kroz filtar od staklenih vlakana i sušenja do konstantne težine na 105°C prema HRN EN 872:2008.

Sulfati su određeni prema metodi "SulfaVer 4" (Oreščanin et al., 2011.a) koja je ekvivalentna USEPA metodi 3754 za otpadne vode korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA).

Mangan je određen korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a prema metodi 8149 – "PAN method" (Oreščanin et al., 2011.a). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 1000 mg dm⁻³ (Merck, Schuchardt, Germany).

Fluoridi su određeni prema metodi 10225 – "SPADNS 2 method" (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina fluorida koncentracije 0,1 mg dm⁻³ (Cole-Parmer, USA).

Amonij je određen prema metodi 8155: "Salicylate Method" (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg dm⁻³ (Hach Company, Loveland, Colorado, USA).

Nitriti su određeni prema metodi 8171: "Cadmium Reduction Method" (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg dm⁻³ (Hach Company, Loveland, Colorado, USA).

Nitriti su određeni prema metodi 8507: "Diazotization Method" (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg dm⁻³ (Hach Company, Loveland, Colorado, USA).

Orto fosfati su određeni prema metodi 8190: "Acid Persulfate Digestion Method" (Oreščanin et al., 2011.a) korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg dm⁻³ (Hach Company, Loveland, Colorado, USA).

Kemijska potrošnja kisika i ukupni organski ugljik su određeni korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za digestiju uzorka korišten je DRB 200 Reaktor (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a digestija je trajala 120 minuta na 150°C (Oreščanin et al., 2013.a).

Tablica 1: Vrijednosti pokazatelja i granične vrijednosti (MDK) izmjerene u nepročišćenoj podzemnoj vodi uzetoj iz 4 bunara sa područja Vukovarsko-srijemske županije

Pokazatelj	Jedinica	Andrijaševci	Antin	Komletinci	Vrbanja	MDK
Boja	PtCo	76	12	10	31	20
Mutnoća	NTU	12	0	0	0	4
ST	mg dm ⁻³	5	0	0	0	10
pH	-	7,81	7,33	8,10	7,56	6,6-9,5
EV	mS cm ⁻¹	0,61	0,66	0,49	0,78	2500
K	mg dm ⁻³	0,622	1,448	0,688	1,043	12
Na	mg dm ⁻³	140,794	72,135	62,593	134,421	200
Ca	mg dm ⁻³	20,500	58,312	35,369	29,469	-
Mg	mg dm ⁻³	11,974	28,285	32,762	33,939	-
Fluoridi	mg dm ⁻³	0,105	0,397	0,030	0,541	1,5
Kloridi	mg dm ⁻³	11,019	3,258	1,882	2,805	250
Sulfati	mg dm ⁻³	0,024	1,281	0,051	0,011	250
Nitriti	mg dm ⁻³	0,148	0,002	0,009	0,002	0,5
Nitrati	mg dm ⁻³	0,026	0,005	0,006	0,002	50
Amonij	mg dm ⁻³	0,199	0,250	0,673	0,298	0,5
Orto fosfati	mg dm ⁻³	0,103	0,090	0,199	0,147	-
UOU	mg dm ⁻³	2,988	0,839	1,025	1,118	-
KPK-Cr	mg dm ⁻³	8,480	2,940	2,940	3,910	-
Hg	ng dm ⁻³	1,500	0,445	1,450	1,470	1000
V	µg dm ⁻³	0,331	0,360	0,327	0,402	5
Cr	µg dm ⁻³	6,040	22,300	5,265	6,225	50
Fe	µg dm ⁻³	79,600	3,105	45,000	82,100	200
Mn	µg dm ⁻³	140,000	154,500	10,055	54,900	50
Co	µg dm ⁻³	0,175	0,113	0,057	0,194	-
Ni	µg dm ⁻³	0,279	0,354	0,079	1,070	20
Cu	µg dm ⁻³	1,526	2,895	0,712	1,385	2000
Zn	µg dm ⁻³	2,040	0,773	2,040	2,635	3000
As	µg dm ⁻³	15,150	8,500	138,000	179,000	10
Pb	µg dm ⁻³	0,074	0,079	0,170	0,099	10
Cd	µg dm ⁻³	0,030	0,044	0,021	0,048	5

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija

Vrijednosti pokazatelja izmjerene u nepročišćenoj podzemnoj vodi uzetoj iz 4 bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije su prikazane u [tablici 1](#). Usporedbom mjerenih pokazatelja s maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) vidljivo je da niti jedan bunar ne zadovoljava uvjete Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine broj 125/17).

Boja je bila povišena od 1,6 puta (Vrbanja) do 3,8 puta (Andrijaševci), dok su ostala dva bunara, s obzirom na navedeni parametar, bila u skladu s MDK. Mutnoća je bila tri puta veća od dozvoljene jedino u vodi iz Andrijaševaca, dok su ostali bunari zadovoljavali propisane uvjete. Ukupna suspendirana tvar, pH, elektrovodljivost i makroelementi su bili u skladu s Pravilnikom na sve četiri mjerene lokacije. KPK je bio povišen u odnosu na MDK jedino u vodi iz Andrijaševaca i to 1,7 puta. Vrijednosti amonija više od graničnih izmjerene su jedino u Komletincima (1,3 puta), dok su ostali anioni bili u skladu s graničnim vrijednostima. Od teških metala jedino su koncentracije mangana odstupale od MDK u tri bunara i to 1,1 puta u vodi iz Vrbanje, 2,8 puta u vodi iz Andrijaševaca te 3,1 puta u vodi iz Antina. Između mjerenih pokazatelja najveće odstupanje je utvrđeno upravo za toksični arsen, čije su vrijednosti odstupale od graničnih 1,5 puta (Andrijaševci), 13,8 puta (Komletinci) te čak 17,9 puta u slučaju vode iz bunara Vrbanja. Toksični učinci arsena su veoma dobro dokumentirani na različitim test sustavima uključujući i humane stanice. Klasificiran je u prvu grupu humanih kancerogena (IARC, 2004.).

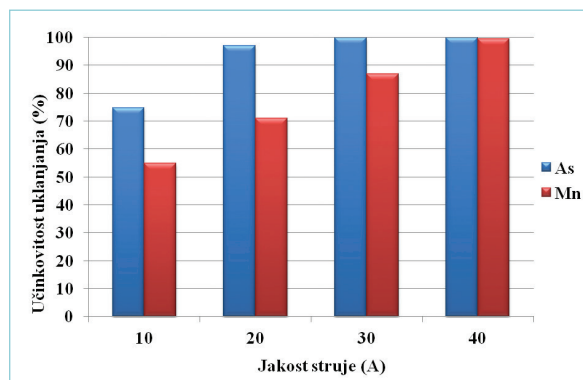
Koncentracija arsena u analiziranim uzorcima vode iz bunara prije obrade se kretala od 8,5 do 179 $\mu\text{g dm}^{-3}$ i nalazi se unutar prosjeka za Panonski bazen. U hrvatskom dijelu bazena vrijednosti arsena su se kretale od 1,3 do 611,8 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (Oreščanin et al., 2011.a, Carvar et al., 2005.; Habuda Stanić et al., 2007.; Romić et al., 2011.; Ujević et al., 2010.). Nešto niže vrijednosti (20–100 $\mu\text{g dm}^{-3}$) nađene su u mađarskom dijelu (Varsanyi i Kovacs, 2006.), dok su na području Srbije izmjerene vrijednosti čak do 420 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (Mrazovac i Vojinović-Miloradov, 2011.; Kristoforović-Ilić et al., 2009.; Dimkić et al., 2010.; Jovanović et al., 2011.).

3.2. Testovi pročišćavanja

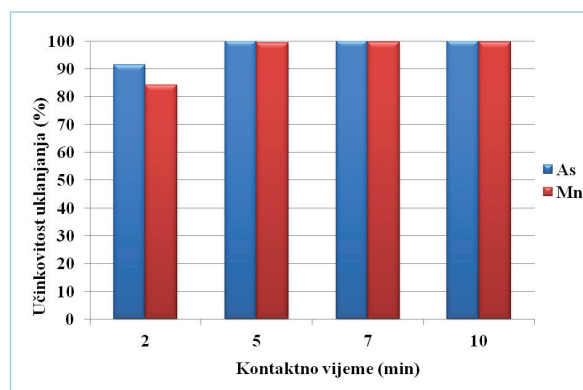
3.2.1. Rezultati kalibracije željezovih elektroda za uklanjanje arsena i mangana

Učinkovitost uklanjanja arsena i mangana željezovim setom elektroda u ovisnosti o jakosti struje za kontaktno vrijeme 5 minuta i razmak elektroda 5 mm je prikazan na [slici 1](#). Uočen je linearan porast stupnja uklanjanja oba pokazatelja s porastom jakosti struje s maksimalnom učinkovitošću od 100 % i 99,6 % za arsen, odnosno mangan, pri jakosti struje od 40 A. Sukladno navedenom, u svim daljnjim eksperimentima je korištena jakost

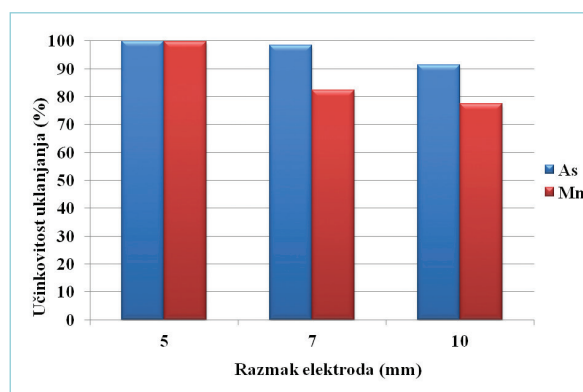
struje od 40 A. Učinkovitost uklanjanja arsena je bila i statistički značajno viša u odnosu na mangan za jakost struje od 10, 20 i 30 A ($p < 0,05$).



Slika 1: Učinkovitost uklanjanja arsena i mangana u ovisnosti o jakosti struje za kontaktno vrijeme 5 minuta; napon 12 V; 10 željezovih elektroda međusobnog razmaka 5 mm i svaka površine 75 mm²



Slika 2: Učinkovitost uklanjanja arsena i mangana u ovisnosti o kontaktnom vremenu. Jakost struje 40 A; napon 12 V; 10 željezovih elektroda međusobnog razmaka 5 mm i svaka površine 75 mm²



Slika 3: Učinkovitost uklanjanja arsena i mangana u ovisnosti o razmaku elektroda. Jakost struje 40 A; napon 12 V; kontaktno vrijeme 5 minuta; 10 željezovih elektroda svaka površine 75 mm²

Učinkovitost uklanjanja arsena i mangana u ovisnosti o kontaktnom vremenu pri jakosti struje od 40 A i međusobnom razmaku željezovih elektroda od 5 mm je prikazana na [slici 2](#). Već nakon 2 minute obrade uklonjeno je 91,4 % arsena te 84,2 % mangana, dok je za potpuno

uklanjanje arsena bilo potrebno 5 minuta obrade. Pri navedenom vremenu uklonjeno je 99,4 % mangana, čime su njegove vrijednosti u pročišćenoj vodi bile značajno niže od graničnih. Daljnjim porastom kontaktnog vremena uočen je neznatan porast učinkovitosti uklanjanja mangana, dok za arsen nije bilo promjene u odnosu na kontaktno vrijeme od 5 minuta, stoga je ovo kontaktno vrijeme korišteno u svim daljnjim eksperimentima elektrokemijske obrade pomoću željezovih elektroda.

Učinkovitost uklanjanja arsena i mangana u ovisnosti o razmaku elektroda pri jakosti struje od 40 A i kontaktnom vremenu od 5 minuta je prikazana na slici 3. Pri razmaku elektroda od 5 mm postignuto je potpuno uklanjanje arsena te 99,7%-tno uklanjanje mangana. Sukladno očekivanom, porastom razmaka elektroda smanjuje se i učinkovitost uklanjanja oba pokazatelja s tim da je navedeni parametar imao značajno veći utjecaj na uklanjanje mangana. Sukladno dobivenim rezultatima u daljnjim eksperimentima korišten je razmak elektroda od 5 mm.

3.2.1. Rezultati kombinirane elektrokemijske obrade i naprednih oksidacijskih procesa

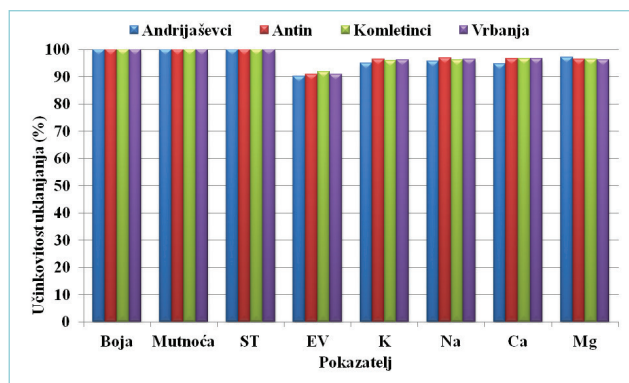
Vrijednosti pokazatelja izmjerene u podzemnoj vodi uzetoj iz 4 bunara sa područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i elektromagnetske obrade te naprednih oksidacijskih procesa (ozon, UV, UZV) su prikazane u tablici 2, a stupanj uklanjanja pojedinog pokazatelja na slikama 4-6.

Nakon kombiniranog postupka pročišćavanja svi mjereni pokazatelji u vodi iz sva četiri bunara su bili niži od MDK. Uklanjanje mangana se kretalo od 99,55 % do 99,99 %, dok je uklanjanje arsena u sva 4 bunara iznosilo 100 %. Što se tiče teških metala 100 %-tno uklanjanje je postignuto u slučaju Hg, Co, Ni, Pb i Cd, dok se učinkovitost uklanjanja ostalih teških metala kretala uglavnom iznad 99 %, uz iznimku vanadija i željeza, gdje su te vrijednosti bile neznatno niže.

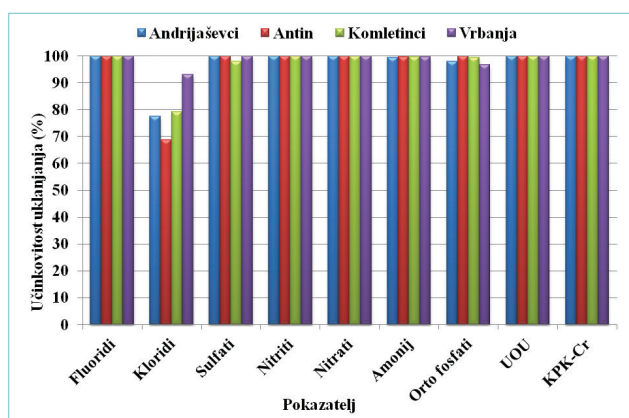
Također je postignuto 100 %-tno uklanjanje oba organska pokazatelja u sva četiri bunara te boje, mutnoće i suspendirane tvari. Od anionskih oblika u potpunosti

Tablica 2: Vrijednosti pokazatelja i granične vrijednosti (MDK) izmjerene u podzemnoj vodi uzetoj iz 4 bunara sa područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske obrade te naprednih oksidacijskih procesa

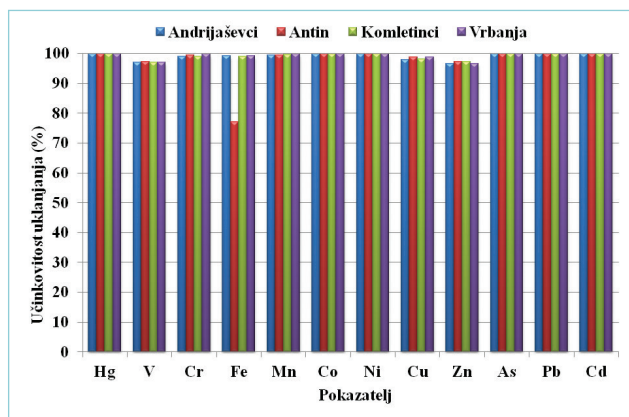
Pokazatelj	Jedinica	Andrijaševci	Antin	Komletinci	Vrbanja	MDK
Boja	PtCo	0,000	0,000	0,000	0,000	20
Mutnoća	NTU	0,000	0,000	0,000	0,000	4
ST	mg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	10
pH	-	7,21	7,43	7,92	7,74	6,6-9,5
EC	mS cm ⁻¹	0,06	0,06	0,04	0,07	2500
Kalij	mg dm ⁻³	0,031	0,050	0,027	0,039	12
Natrij	mg dm ⁻³	6,136	2,170	2,310	4,780	200
Kalcij	mg dm ⁻³	1,070	1,924	1,167	0,972	-
Magnezij	mg dm ⁻³	0,340	0,990	1,120	1,250	-
Fluoridi	mg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	1,5
Kloridi	mg dm ⁻³	2,464	1,018	0,392	0,193	250
Sulfati	mg dm ⁻³	0,000	0,001	0,001	0,000	250
Nitriti	mg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	0,5
Nitrati	mg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	50
Amonij	mg dm ⁻³	0,001	0,001	0,002	0,001	0,5
Orto fosfati	mg dm ⁻³	0,002	0,000	0,001	0,005	300
UOU	mg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	-
KPK-Cr	mg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	5
Hg	ng dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	1000
V	µg dm ⁻³	0,010	0,010	0,010	0,012	5
Cr	µg dm ⁻³	0,060	0,110	0,050	0,006	50
Fe	µg dm ⁻³	0,627	0,712	0,485	0,709	200
Mn	µg dm ⁻³	0,620	0,699	0,032	0,072	50
Co	µg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	-
Ni	µg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	20
Cu	µg dm ⁻³	0,030	0,036	0,013	0,016	2000
Zn	µg dm ⁻³	0,067	0,020	0,057	0,087	3000
As	µg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	10
Pb	µg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	10
Cd	µg dm ⁻³	0,000	0,000	0,000	0,000	5



Slika 4: Učinkovitost uklanjanja boje, mutnoće, suspendirane tvari, elektrovodljivosti te makroelemenata iz podzemne vode uzete iz 4 bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i naprednih oksidacijskih procesa



Slika 5: Učinkovitost uklanjanja aniona i organske tvari iz podzemne vode uzete iz 4 bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i naprednih oksidacijskih procesa



Slika 6: Učinkovitost uklanjanja arsena i teških metala iz podzemne vode uzete iz 4 bunara s područja Vukovarsko-srijemske županije nakon kombinirane elektrokemijske i naprednih oksidacijskih procesa

su uklonjeni nitrati, nitriti i fluoridi, dok se uklanjanje amonija kretalo u rasponu od 99,5% do 99,7%.

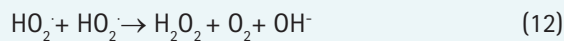
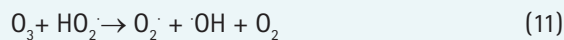
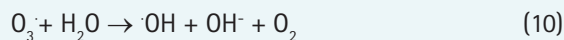
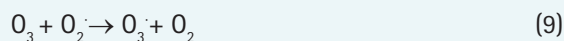
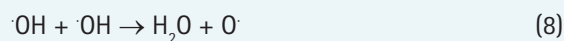
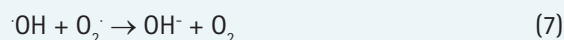
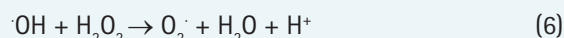
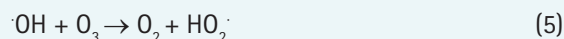
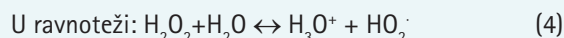
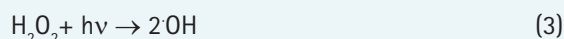
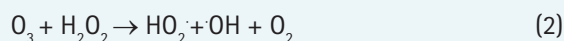
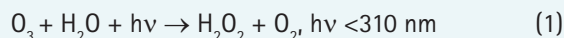
Simultanim izlaganjem vode ozonu, UV zračenju i ultrazvuku u završnom stupnju obrade postignut je visok stupanj uklanjanja makroelemenata i vodljivosti. Uklanjanje oksidiranih oblika dušika (nitrati i nitriti) te eventualno prisutnih kromata je postignuto postupkom

elektroredukcije pomoću elektrokemijski generiranih Fe^{2+} iona koji se oslobađaju iz tzv. žrtvujućih željezovih anoda. Nitrati i nitriti se reduciraju u plinoviti dušik koji odlazi iz sustava, dok se toksični, lako topljivi Cr(VI) reducira u stabilni, esencijalni Cr(III) . Elektrokoagulacijom pomoću aluminijevog seta elektroda uz simultanu oksidaciju uklanjaju se teški metali i fosfati, a mehanizam uklanjanja uključuje elektrokoagulaciju pomoću elektrokemijski generiranih iona Al^{3+} , sutaloženje s hidroksidima aluminija te taloženje hidroksida i fosfata.

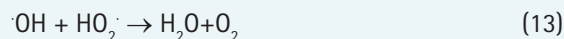
Miješanje ozonom se vrši u svrhu oksidacije As^{3+} u As^{5+} koji ima veći afinitet prema željezovim i aluminijevim ionima te također oksidacije Fe^{2+} u stabilniji Fe^{3+} te oksidacije ostataka organske tvari i amonija.

U svrhu potpunog uklanjanja organske tvari i amonija bilo je potrebno primijeniti napredne oksidacijske procese pri kojim nastaju reaktivni oksidativni produkti djelovanjem UV zračenja i ozona kao i ultrazvuka.

Nastajanje slobodnih radikala u reakcijama ozona i UV zračenja može se prikazati sljedećim setom reakcija:



U suvišku H_2O_2 :



Mehanizam razaranja onečišćivala posredstvom ultrazvuka se temelji na stvaranju slobodnih radikala u kavitacijskim mjehurićima koji reagiraju s onečišćivalima prisutnim u vodi (Oreščanin et al., 2013.c). Djelovanje ultrazvuka na tekućinu izaziva vrlo dinamične kompresije i relaksacije medija. Kavitacije se javljaju pri određenom intenzitetnom pragu kad mjehurići plina nastaju i kolabiraju u milisekundama, pri čemu se stvara jaka hidromehanička sila i visoka temperatura u mjehurićima i njihovoj neposrednoj okolini, pri čemu dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih slobodnih radikala. Unutar kavitacijskih mjehurića se nalaze i piroliziraju hidrofobne i hlapive tvari, a u njihovoj vrućoj okolini se odvija termalna destrukcija hidrofilnih tvari.

Zbog jednostavnosti postupka i visokog stupnja uklanjanja onečišćivala, elektrokemijske metode se sve češće primjenjuju u pripremi vode za ljudsku potrošnju. Oreščanin et al. (2011.b) korištenjem elektrokoagulacije pomoću setova željezovih i aluminijskih elektroda uspjeli su ukloniti 100% ukupnog arsena iz vode za ljudsku potrošnju s područja bivših rudnika urana (Cameron, Tuba City, Arizona), s početnim vrijednostima arsena u rasponu od 21 – 52 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Primjena iste metode u kombinaciji s ozonom i UV zračenjem je rezultirala 100%-tnim uklanjanjem ukupnog arsena iz podzemne vode koja se koristi za opskrbu svinjogojske farme u istočnoj Slavoniji (Oreščanin et al., 2011.a). Primjena elektrokemijskih metoda u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima u laboratorijskim uvjetima i pilot postrojenju je rezultirala 100%-tnim uklanjanjem arsena iz vode koja se koristi u vodoopskrbi gradova Temerina i Zrenjanina (Oreščanin et al., 2013.a). Mehanizam uklanjanja u svim navedenim slučajevima se temeljio na oksidaciji As^{3+} u As^{5+} korištenjem ozona, i uklanjanju As^{5+} koagulacijom / flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminijskih, i / ili sutaloženjem sa željezovim i aluminijskim hidroksidima. Viši stupanj uklanjanja se postiže primjenom željezovih u odnosu na aluminijske elektrode, zbog visokog afiniteta arsena za željezove vrste. Više od 99% ukupnog arsena je uklonjeno primjenom elektrokoagulacije pomoću željezovih anoda iz sintetske vode koja je sadržavala 200 $\mu\text{g dm}^{-3}$ arsena (Kumar et al., 2004.). Kobya et al. (2011.a.) pri optimalnim eksperimentalnim uvjetima su uklonili 94,1 % i 93,5 % ukupnog arsena upotrebom željezovih, odnosno aluminijskih elektroda iz pitke vode s ulaznim vrijednostima arsena od 150 $\mu\text{g dm}^{-3}$.

Kombinacija elektrokoagulacije pomoću elektroda od ugljičnog čelika s istovremenom oksidacijom zrakom je rezultirala uklanjanjem 99 % arsenata iz pitke vode (Parga et al., 2005.). Učinkovitost uklanjanja arsena iz vode za piće pri optimalnim uvjetima elektrokoagulacije je iznosila 93,5 % i 95,7 % primjenom željezove, odnosno aluminijske elektrode (Kobya et al., 2011.b). Kombinacijom elektrokoagulacije pomoću željezove elektrode i mikrofiltracije uklonjeno je do 97 % arsena iz vode za ljudsku potrošnju (Molgora et al., 2013.). Elektrokoagulacijom primjenom željezove elektrode u laboratorijskim uvjetima i na pilot postrojenju uklonjeno je do 99,9 % arsena iz vode za ljudsku potrošnju (Wan et al., 2011.). Elektrokoagulacijom pomoću aluminijskih elektroda uklonjeno je 85 % arsena iz podzemne vode (Mohora et al., 2012.). Rezultati uklanjanja arsena prikazani u ovom radu bili su usporedivi, a u većini slučajeva i bolji od raspoloživih literaturnih podataka.

4. ZAKLJUČAK

Preliminarni rezultati laboratorijskih istraživanja i pročišćavanja u pilot postrojenju su pokazali da je odabrana kombinacija ozoniranja, elektrokemijske obrade i naprednih oksidacijskih procesa prikladna metoda za pripremu vode za ljudsku potrošnju sa sve četiri istraživane lokacije. Postignute su izlazne vrijednosti svih mjerenih pokazatelja u skladu s preporukama Svjetske zdravstvene organizacije i s Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine broj 125/17). Ovakav kombinirani pristup omogućava istovremeno uklanjanje teških metala i arsena, hranjivih soli te organskog opterećenja. U prilog tome idu i rezultati provedenih toksikoloških istraživanja na pročišćenoj vodi sa sva četiri bunara (Radić et al., 2016.) koja su pokazala značajno smanjenje ili potpuni izostanak toksičnog učinka u pročišćenoj vodi. Ako se uspoređuju vode s 4 istraživane lokacije, viši postotak uklanjanja većine pokazatelja je utvrđen za najopterećenije uzorke. Dobiveni rezultati su u skladu s našim prethodnim istraživanjima na vodama Panonskog bazena na kojima je postignut sličan stupanj i trend uklanjanja onečišćenja (Oreščanin et al., 2011.a; Oreščanin et al., 2013.a,b; Oreščanin et al., 2014.). ■

LITERATURA

- Bates M.N.; Smith A.H.; Hopenhayn-Rich, C. (1992.): Arsenic ingestion and internal cancers: A review. *American Journal of Epidemiology*, 135, 462–476.
- Čavarar S.; Klapac T.; Jurišić Grubešić R.; Valeka, M. (2005.): High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *The Science of the Total Environment*, 339, 277–282.

- Dimkić M.; Đurić D.; Josipović J.; Jevtic, G.: Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study. *International Conference "Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions"(ISARM2010), 6–8 December 2010*, 1–6.
- Emamjomeh M.M.; Sivakumar, M. (2009.): Review of pollutants removed by electrocoagulation and

- electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1663–1679.
- Habuda-Stanić M.; Kuleš M.; Kalajdžić B.; Romić, Z. (2007.): Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination*, 210, 157–162.
- HRN EN ISO 10523:2012- Kvaliteta vode - Određivanje pH vrijednosti.
- HRN EN 27888:2008- Kvaliteta vode - Određivanje električne vodljivosti.
- HRN ISO 9964-1:1998- Kakvoća vode - Određivanje natrija i kalija - 3. dio: Određivanje natrija i kalija metodom plamene emisijske spektrometrije.
- HRN ISO 6059:1998- Kakvoća vode - Određivanje sume kalcija i magnezija - Volumetrijska metoda s EDTA.
- HRN EN ISO 10304 -1:2009- Kakvoća vode - Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom.
- HRN EN 872:2008- Kakvoća vode - Određivanje suspendiranih tvari - Metoda filtriranjem kroz filter od staklenih vlakana.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic; IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC: Lyon, France, 2004; Vol. 84.
- Jovanović D.; Jakovljević B.; Rašić-Milutinović Z.; Paunović K.; Peković G.; Knezević, T. (2011.): Arsenic occurrence in drinking water supply systems in ten municipalities in Vojvodina Region, Serbia. *Environmental Research*, 111, 315–318.
- Koby M.; Ulu F.; Gebologlu U.; Demirbas E.; Oncel, M.S. (2011.a.): Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Purification Technology*, 77(3), 283–293.
- Koby M.; Gebologlu U.; Ulu F.; Oncel S.; Demirbas, E. (2011.b.): Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5060–5070.
- Kristoforović-Ilić J.M.; Bjelanović J.M.; Ilić M. P.; Vidović, M.M. (2009.): Arsenic contamination in environment in the region of Vojvodina. *Central European Journal of Public Health*, 17(3), 152–157.
- Kumar P.R.; Chaudhari S.; Khilar K.C.; Mahajan, S.P. (2004.): Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55(9), 1245–1252.
- Mollah M.Y.A.; Schennach R.; Parga J.R.; Cocke, D.L. (2001.): Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29–41.
- Mohora E.; Rončević, S.; Dalmacija B.; Agbaba J.; Watson M.; Karlović E.; Dalmacija, M. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2012, 235–236, 257–264.
- Molgora C.C.; Dominguez A.M.; Avila E.M.; Drogu P.; Buelna, G. (2013.): Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. *Purification Technology*, 118, 645–651.
- Mrazovac S.; Vojinovic-Miloradov M. (2011.): Correlation of main physicochemical parameters of some groundwater in northern Serbia. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(3), 176–182.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ, K. (2011.a.): The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(14), 1611–1618.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K.; Lovrenčić Mikelić I.; Kollar, I. (2011.b.): Characterization and treatment of water used for human consumption from six sources located in the Cameron/Tuba city abandoned uranium mining area. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(6), 627–635.
- Oreščanin, V. (2013.): Arsen u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja. *Hrvatske vode*, 21(83), 279–282.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K.; Mikulić, N. (2013.a.): Preparation of drinking water used in water supply systems of the towns Zrenjanin and Temerin by electrochemical methods. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(13), 437–445.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Vratarić D.; Nađ K.; Medunić G.; Lončar G.; Halkijević I.; Kuspilić, M. (2013.b.): The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the well water from Županja. *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*, 1, 37–41.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K.; Mikelić Lovrenčić I.; Findri Guštek, S. (2013.c.): Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(12), 1543–1547.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K.; Halkijević I.; Kuspilić M.; Findri Guštek, Š. (2014.): Removal of arsenic, phosphates and ammonia from well water using electrochemical/chemical methods and advanced oxidation: A pilot plant approach. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 49(9), 1007–1014.
- Parga J.R.; Cocke D.L.; Valenzuela J.L.; Gomes J.A.; Kesmez M.; Irwin G.; Moreno M.; Weir, H. (2005.): Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1–3), 247–254.
- Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba

- koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine broj 125/17).
- Radić S.; Crnojević H.; Vujčić V.; Gajski G.; Gerić M.; Cvetković Ž.; Cvjetko, P.; Garaj- Vrhovac V.; Oreščanin, V. (2016.): Toxicological and chemical assessment of arsenic-contaminated groundwater after electrochemical and advanced oxidation treatments. *The Science of the total environment*, 543, 147–154
- Romić Z.; Habuda-Stanic, M.; Kalajdžić, B.; Kuleš, M. (2011.): Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. *Applied Geochemistry*, 26(1), 37–44.
- Rowland H.A.L.; Omoregie E.O.; Millot R.; Jimenez C.; Mertens J.; Baciuc C.; Hug S. J.; Berg, M. (2011.): Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry*, 26(1), 1–17.
- Ujević M.; Duić Z.; Casiot C.; Šipoš L.; Santo V.; Dadić Z.; Halamić, J. (2010.): Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia, *Applied Geochemistry*, 25, 1017–1029.
- van Halem D.; Bakke, S.A.; Amy G.L.; van Dijk, J.C. (2009.): Arsenic in drinking water: a worldwide water quality concern for water supply companies. *Drink. Water Engineering and Science*, 2, 29–34.
- Varsányi I.; Kovács, L.Ó. (2006.): Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. *Applied Geochemistry*, 21(6), 949–963.
- Wan W.; Pepping T.J.; Banerji T.; Chaudhari S.; Giammar, D. E. (2011.): Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research*, 45(1), 384–392.
- World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality: Recommendation.: Geneva, 2006.; Vol. 1.

Treatment of groundwater from the Vukovar - Srijem County by combining electrochemical methods and advanced oxidation processes

Abstract. The purpose of the paper is the development of a treatment system for groundwater used for human consumption with high arsenic and manganese concentrations and increased values of ammonium and organic load. To this end, groundwater from four wells in the Vukovar – Srijem County (Andrijaševci, Antin, Komletinci and Vrbanja) was used. The highest arsenic value was measured in Vrbanja ($179 \mu\text{g dm}^{-3}$) and the highest manganese value in Antin ($154.5 \mu\text{g dm}^{-3}$). Due to a complex groundwater composition, the treatment system included a combined approach with prior ozonation, main electrochemical treatment using iron and aluminium electrodes with/out simultaneous ozonation and final oxidation using reactive oxidative products generated by simultaneous application of UV radiation, ozone and ultrasound. Following the combined treatment procedure, all measured indicators in water from all four wells were lower than the MAC. The complete removal of arsenic, colour, turbidity, suspended solids, organic indicators, nitrates, nitrites and fluorides as well as heavy metals (Hg, Co, Ni, Pb and Cd) was achieved. The removal of manganese ranged from 99.55 % to 99.99 % while the ammonium removal ranged from 99.5% to 99.7 %. These treatment procedures resulted in drinking water that is safe for human consumption from the chemical and toxicological viewpoints.

Key words: arsenic, electrocoagulation, electrooxidation, electroreduction, manganese, advanced oxidation processes

Grundwasserreinigung in der Gespanschaft Vukovar-Srijem durch die Kombination von elektrochemischen Methoden und fortgeschrittenen Oxidationsprozessen

Zusammenfassung. Das Ziel dieser Arbeit war es, ein Konzept zu entwickeln zur Reinigung des Grundwassers, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist, weist aber höhere Arsen- und Mangankonzentrationen, erhöhte Ammoniumwerte und organische Belastung auf. Vier Tiefbrunnen in der Gespanschaft Vukovar-Srijem – Andrijaševci, Antin, Komletinci und Vrbanja – sind in die Arbeit einbezogen worden. Die höchsten Arsenwerte wurden in Vrbanja ($179 \mu\text{g dm}^{-3}$) und die höchsten Manganwerte in Antin ($154,5 \mu\text{g dm}^{-3}$) gemessen. Wegen der komplexen Zusammensetzung des Grundwassers besteht das Reinigungssystem aus einer Kombination von Vorozonung, Hauptbehandlung, die aus dem elektrochemischen Verfahren unter Verwendung von Eisen- und Aluminiumelektroden mit oder ohne gleichzeitige Ozonung besteht, und Endozonung mit reaktiven Oxidationsprodukten, die bei gleichzeitiger Anwendung von UV-Bestrahlung, Ozon und Ultraschall entstanden. Nach diesem Kombinationsverfahren wurden die Werte aller Parameter im Wasser aus allen vier Brunnen niedriger als die höchstzulässigen Werte. Vollständige Entfernung von Arsen, Farbe, Trübung, Schwebstoffen, organischen Indikatoren, Nitraten, Nitriten, Fluoriden und Schwermetallen Hg, Co, Ni, Pb und Cd wurde erzielt. 99,55 % bis 99,99 % Mangan sowie 99,5% bis 99,7 % Ammonium wurde auch entfernt. Durch den Einsatz der angeführten Verfahren wird das Wasser vom chemischen und toxikologischen Standpunkt als Trinkwasser für den menschlichen Gebrauch geeignet sein.

Schlüsselwörter: Arsen, Elektrokoagulation, Elektrooxidation, Elektroreduktion, Mangan, fortgeschrittene Oxidationsprozesse